

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-239651

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
H01L 21/304

(21)Application number : 11-044825

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1999

(72)Inventor : SUKUMODA ATSUSHI  
TAKASHIMA MASAYUKI**(54) ABRASIVE FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE AND POLISHING METHOD USING SAID ABRASIVE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an abrasive which can polish a metal film for a circuiting material or a barrier metal at a rate necessary for the production of a semiconductor device without causing a minute defect called scratch or a hollow called dishing on the surface of the metal film after polishing in a step for polishing a metal film for a circuiting material constituting a semiconductor device and does not cause troubles such as sedimentation or flocculation of abrasive particles during polishing treatment or storage, and to provide a polishing method using said abrasive.

**SOLUTION:** This abrasive for the production of a semiconductor device comprises a resin particle comprising a polymer obtained by the emulsion polymerization of ethylenic unsaturated monomers using neither an emulsifier nor a dispersant, and an inorganic compound, and is used for the purpose of polishing a metal film. The method for polishing comprises a step using the abovementioned abrasive in a step for polishing a metal film in the production of a semiconductor device.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Abrasive soap for semiconductor device manufacture used for a use which grinds a metal membrane including particles which consist of a resin particle which consists of a polymer obtained by an emulsion polymerization of an ethylenic unsaturated monomer which uses neither an emulsifier nor a dispersing agent, and an inorganic compound.

[Claim 2]The abrasive soap according to claim 1 whose particle which consist of inorganic compounds is a silica particle.

[Claim 3]A grinding method using abrasive soap of claim 1 or claim 2 on a process of grinding a metal membrane at the time of semiconductor device manufacture.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the grinding method which used the abrasive soap for semiconductor device manufacture, and this abrasive soap, the wiring material in which this invention constitutes a semiconductor device in detail — public funds — in the process of grinding a group film, Neither the minute crack called a scratch to the metal membrane surface after polish nor the dent called dishing is generated, The metal membrane for wiring materials and a barrier metal can be ground at a speed required for semiconductor device manufacture, and it is related with the grinding method using the abrasive soap which an abrasive grain child does not make generate the problem of sedimenting and condensing during grinding treatment and storage, and this abrasive soap.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, research and development in various ultra-fine processing technology for high integration of a semiconductor device and highly-efficient-izing is done. for high integration of a semiconductor device, and highly-efficient-izing, it is effective to make each element like a transistor small, simultaneously to also form thinly the wiring which connects between the element, and to make it multilayer structure. However, since unevenness on the surface of a device becomes intense when wiring structure is multilayered simply, the problem of being unable to perform metallic wiring processing formed on it as a design, or causing an open circuit and a short circuit during long term use occurs. the chemical mechanical polishing method (chemical mechanical polishing,) which grinds the generated unevenness with abrasive soap (a slurry may be called below) and abrasive cloth (a pad may be called below) and to which flattening is carried out as a means for solving these problems following CMP — omitting — it is observed. On the surface of the insulator layer which forms membranes in multilayer interconnection structure especially after forming lower layer wiring. If a CMP process is adopted at the process of forming beforehand a connecting hole with lower layer wiring, and the slot used as upper wiring, and forming a metal membrane after that, embedding metal in a connecting hole or the slot for wiring, and removing a metal membrane unnecessary after that, A semiconductor device manufacturing process is very short, and since it can manufacture by low cost, the semiconductor device maker is examining this manufacturing process energetically. It seems that aluminum (aluminum) and Cu (copper) which have low electrical resistance into the material used for metallic wiring will be the mainstream from a viewpoint of improvement in the speed of a semiconductor device on the other hand from now on, and the above-mentioned CMP process using these metal is examined actively. Generally the slurry which made inorganic particles, such as alumina and silica, distribute underwater is mainly examined by CMP of such a metal membrane. However, since aluminum and metal like Cu have low hardness, they tend to generate the problem that a crack (a scratch is called below) will occur on the metal membrane surface if it grinds by an inorganic particle with high hardness, or an abrasive grain child is embedded at a metal membrane. In the metal membrane embedded in the wide slot or the connecting hole of the big diameter, polishing time is lengthened, or when the pressure applied at the time of polish is too strong, it is easy to generate dishing to which the thickness of the

central part becomes thin. If dishing occurs, the wiring resistance of the portion will be made to increase, or an open circuit will be caused, and it will become a cause of the fall of reliability, or a fall of the yield of a product. The slurry by an inorganic particle will sediment during grinding treatment and storage at the inside of piping, or a container bottom, when it condenses, it is easy to precipitate and an abrasive grain child with large specific gravity and particle diameter is used. When the condensed slurry is used for polish as it was, a problem produces the particles which became large [ particle diameter ] by condensation also at the stability of polish from generating a scratch or slurry concentration becoming uneven. The slurry using the particles which consist of organic resin softer than a metal membrane as a means to prevent the scratch generated when grinding a metal membrane, and to prevent condensation and sedimentation of an abrasive grain child as an abrasive grain child etc. are examined. However, it is difficult for polishing speed to be slow and to end polish within processing time required for semiconductor device manufacture in the slurry which distributed underwater the particles etc. which consist of these soft organic resin, in many cases. There is the method of adding a chemical agent into which the surface of a metal membrane is made to etch as a means which raises the polishing speed of the slurry using the particles which consist of such organic resin. However, in addition of these chemical agents, although polishing speed improves, the problem that the metal membrane surface is ruined by etching, or dishing in wiring or a connecting hole becomes more intense may occur. Between metallic wiring and an insulator layer, adhesion with an insulator layer may be raised and materials, such as titanium and titanium nitride, may be formed thinly as a barrier metal for the purpose of preventing wiring material metal from being spread in an insulator layer. Although these barrier metals also need to remove portions other than wiring or a connecting hole, these barrier metals may be unable to be ground in neither the slurry by organic resin, nor the slurry which consists of organic resin and a chemical agent. As abrasive soap containing a resin particle and the particles which consist of inorganic compounds, the abrasive soap for semiconductor wafers adding a polyolefin system particle material 0.01 to 1% of the weight to silica containing abrasive is proposed by JP,9-7987,A, for example. However, the object of polish by this method is a silicon wafer.

And it is indicated that it is abrasive soap for attaching unevenness to a wafer back face, and the purpose does not aim at using for metallic wiring formation of the semiconductor device process which is the purpose of this invention.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In view of this actual condition, the issue which this invention tends to solve, In the process of grinding the wiring material which constitutes a semiconductor device in a CMP process, The metal membrane surface after polish is not made to generate problems, such as a scratch and dishing, A metal membrane and a barrier metal can be ground at a speed required for semiconductor device manufacture, and it consists in the point of providing the grinding method using the abrasive soap which an abrasive grain child does not make also generating the problem of condensing and precipitating during grinding treatment and storage, and this abrasive soap.

[0004]

[Means for Solving the Problem]This invention persons in a resin particle which can polymerize by various methods, A resin particle which consists of a polymer obtained by an emulsion polymerization which uses neither an emulsifier of an ethylenic unsaturated monomer, nor a dispersing agent, That particles which consist of inorganic compounds are included does not make the metal membrane surface after polish generate problems, such as a scratch and dishing, A metal membrane and a barrier metal could be ground at a speed required for semiconductor device manufacture, and it found out that an abrasive grain child did not generate a problem of condensing and precipitating during grinding treatment and storage, and resulted in this invention. That is, an invention of one relates to abrasive soap for semiconductor device manufacture which grinds a metal membrane including particles which consist of a resin particle which consists of a polymer obtained by an emulsion polymerization of an ethylenic unsaturated monomer which uses neither an emulsifier nor a dispersing agent, and an inorganic compound

among this inventions. In a process of grinding a metal membrane at the time of semiconductor device manufacture, other inventions relate to a grinding method using the above-mentioned abrasive soap among this inventions.

[0005]

[Embodiment of the Invention]As an ethylenic unsaturated monomer which is a raw material of the resin particle which constitutes the abrasive soap in this invention, Aromatic vinyl, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene; Butadiene, Conjugated diene system compounds, such as isoprene; Vinylic halide; ethylene; vinyl acetate, such as VCM/PVC and a vinylidene chloride, Vinyl propionate, butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, lauryl acid vinyl, Vinyl ester, such as BASA tic acid vinyl; (meta) Methyl acrylate, (Meta) Ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid alkyl ester, such as acrylic acid lauryl and acrylic acid (meta) stearyl (meta); Dibutyl maleate, Ester maleate, such as Itaconic acid monobutyl, fumarate ester, Itaconic acid ester; alpha, such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, and a maleic anhydride, beta-ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid; (meta) acrylonitrile, etc. can be illustrated. These ethylenic unsaturated monomers may be polymerized independently, or copolymerization may be carried out to at least one or more kinds of other above-mentioned ethylenic unsaturated monomers. It is also possible to use polyfunctional monomers containing an amide group, a hydroxyl group, a methoxy group, a glycidyl group, etc., such as poly (meta) acrylate, such as a functional monomer and trimethylolpropanetrimethacrylate, and divinylbenzene, if needed.

[0006]The resin particle which constitutes the abrasive soap in this invention consists of a polymer obtained by the emulsion polymerization of the ethylenic unsaturated monomer which uses neither an emulsifier nor a dispersing agent. That is, it is obtained by the emulsion polymerization which does not use emulsifiers or dispersing agents, such as a nonionic surface-active agent, a cationic surface-active agent, an anionic surface-active agent, and an ampholytic surface active agent. By using such a resin particle, the effect that the slurry produced by mixing with an inorganic particle can grind a metal membrane and a barrier metal at a speed required for semiconductor device manufacture can be acquired. as the method of an emulsion polymerization, there is no restriction in particular except for the point which uses neither an emulsifier nor a dispersing agent, for example, the addition method into the polymerization system of a monomer may add the whole quantity of a monomer first, and may polymerize — dividing addition — continuation addition may be carried out and it may polymerize. Similarly restriction in particular does not have the addition method of a polymerization initiator.

[0007]It is possible to generate a free radical, and to use all as a polymerization initiator used for an emulsion polymerization, if it is a compound of ionic dissociation nature, and potassium persulfate, sodium persulfate, ammonium persulfate, a 2,2-azobis (2-amidinopropane) hydrochloride, etc. are illustrated. Or it is good also as a redox system combined with these and reducing agents, such as L-, D-ascorbic acid, sulfite salt, a Rongalite, and ferrous sulfate.

[0008]Too little [ polymerization initiator concentration is required 0.05% of the weight or more to a monomer, and / this polymerization initiator concentration ] grain child's stability gets worse. Polymerization temperature is usually 30-100 \*\*, and is 40-80 \*\* preferably. The particle diameter and particle size distribution of a resin particle are controllable by operation of polymerization initiator concentration, monomer composition, the addition method of a monomer, stirring conditions, etc. As for the mean particle diameter of a resin particle, it is preferred that it is 1 micrometer or less. The abrasive grain child in polishing agent slurry sediments easily that this mean particle diameter is excessive, and it is not suitable for prolonged preservation. The chain transfer agent and pH adjuster which are usually used at the time of a polymerization may be used. As for raw materials, such as a polymerization initiator added in a polymerization system, when it takes into consideration that abrasive soap is used for a semiconductor device manufacturing process, what is not metal salt is preferred. Although silica, alumina, cerium oxide, manganese dioxide, zirconia, etc. are raised as particles which consist of an inorganic compound which constitutes the abrasive soap in this invention on the other hand, Hardness is softer than other inorganic particles, and are hard to make a metal membrane generate a scratch, and to water, since specific gravity is near, Since the shape of the particles which the silica particle was

preferred, and were cheap also especially in process, and were manufactured from a viewpoint of being hard to sediment is close to a globular form, the viewpoint of being hard to generate a scratch to colloidal silica is more preferred.

[0009]The concentration of the resin particle in the abrasive soap of this invention, and an inorganic particle. It is desirable for the weight % concentration of an inorganic particle to be equal to the weight % concentration of a resin particle, or to be the concentration not more than it, and it is more desirable that it is equivalent weight % concentration from a viewpoint that a metal membrane and a barrier metal can be ground at a speed required for semiconductor device manufacture. When the concentration of an inorganic particle is higher than the concentration of a resin particle, a scratch may occur on the metal membrane surface after polish, and manufacture of a reliable semiconductor device may become difficult. As for the concentration of the resin particle in the abrasive soap of this invention, 1 to 10 % of the weight is preferred, below the same concentration of the concentration of an inorganic particle is also preferred, and it is more preferred that it is the same concentration. When this concentration is too low, there is a case where it becomes impossible to have sufficient polishing speed, on the other hand, even if this concentration is too high, the further polish performance may improve and only the manufacturing cost as abrasive soap may increase. A film, a pure Cu film, a tungsten film, a titanium film, a titanium nitride, a tantalum layer, a tantalum nitride, etc. which consist of an alloy which uses aluminum, such as a pure Al film, an AlSiCu alloy, and an AlCu alloy, as the main ingredients as a polishing object film of the abrasive soap for semiconductor device manufacture of this invention are raised. They are the film which consists of an alloy which uses as the main ingredients especially aluminum which is the wiring materials in a semiconductor device, such as a pure Al film, an AlSiCu alloy, and an AlCu alloy, preferably as a polishing object film, a pure Cu film, a tungsten film, a titanium film that is barrier materials, a titanium nitride, etc.

[0010]Since the abrasive soap for semiconductor device manufacture of this invention can be used for polish in the broad pH range from acidity to alkalinity, it can also add and grind a chemical agent and an oxidizer which are not made to generate a scratch, dishing, etc. according to the kind of polishing object film.

[0011]

[Example]Although an example explains this invention below, this invention is not limited to these examples.

After putting the ultrapure water 300g into Example 1 <preparation of resin emulsion> thermoregulator, and the 500-ml reactor which has an agitator and carrying out temperature up to 80 \*\*, nitrogen gas replaced the inside of a reactor. After supplying ammonium persulfate solution to a reactor as a polymerization initiator, the resin emulsion which supplied the monomeric mixture of 80 g of methyl methacrylate and 3.2 g of divinylbenzene with constant speed over 4 hours, and the polymer particle of methyl methacrylate distributed was obtained. The particle concentration of the methyl methacrylate polymer in the obtained emulsion was 20.6 % of the weight. by microscope observation, this resin particle is 0.2 micrometer in mean particle diameter — it was spherical and the aggregate of particles was not observed.

The resin emulsion <preparation [ abrasive soap ]> Obtained, colloidal silica (mean particle diameter of 0.06 micrometer) as an inorganic particle, and hydrogen peroxide as an oxidizer were prepared so that it might become the presentation of Table 1.

[0012]The abrasive soap which mixed ammonium fluoride as a chemical agent which adds the organic resin independent abrasive soap obtained by preparation of the comparative example 1 — the 3 above-mentioned resin emulsion for the improvement in polish of the comparative example 2 and organic resin by abrasive soap the comparative example 1 and colloidal silica independent [ above-mentioned ] is made into the comparative example 3, It prepared so that it might become the presentation of Table 1 respectively.

Using the abrasive soap of the <polishing speed measurement of Al film, Ti film, and insulator layer> above, the Al film as a metallic wiring material, the Ti film as a barrier metallic film, and the SiO<sub>2</sub> film as an insulator layer were formed on the silicon wafer, and the polishing speed to each film was measured.

## [Polishing condition]

Grinder: MECAPOL P200 (PRESI)

polishing pad: --- number-of-rotations [ of a nonwoven fabric type rotary surface plate ]: ---  
number-of-rotations [ of a 500 rpm wafer holding stand ]: --- 75-rpm polishing pressure: --- 200g/cm<sup>2</sup> polishing slurry flow: --- a part for 55-ml/--- polishing time: --- a result is shown in Table 1

for 1 minute. In polish by the slurry which mixed the resin particle and the silica particle, the polishing speed to an Al film was quick, and polish of an Al film and a Ti film was completed on the equivalent level as for it from the result of Table 1. The scratch was not observed on the surface after polish. However, in a resin particle independent slurry, an Al film and a Ti film were hardly ground, but the silica particle independent slurry of the polishing speed of the Al film was also insufficient. In the resin slurry which mixed the chemical agent, although good polishing speed was obtained to the Al film, it was checked that the polishing speed of a Ti film is slow.

[0013] Stirring mixing of 120 g of methyl methacrylate and 4.8 g of the divinylbenzene was carried out as a comparative example 4 <preparation of resin emulsion> emulsifier as the lauryl ammonium sulfate 3.6g, the ultrapure water 60g, and a monomer, and monomer emulsified liquid was prepared. After putting the ultrapure water 204g into a thermoregulator and the 500-ml reactor which has an agitator next and carrying out temperature up to 75 \*\*, nitrogen gas replaced the inside of a reactor. The monomer emulsified liquid 2g prepared previously is supplied, ammonium persulfate solution was continuously supplied to the reactor as a polymerization initiator, and the monomer was made to react to it. Then, the resin emulsion which supplied the remainder of the monomer emulsified liquid prepared previously with constant speed over 4 hours, and the methyl methacrylate polymer particle distributed was obtained. The particle concentration of the methyl methacrylate polymer in the obtained emulsion was 30.7 % of the weight. by microscope observation, this resin particle is 0.2 micrometer in mean particle diameter --- it was spherical and the aggregate of particles was not observed.

The resin emulsion <preparation [ abrasive soap ]> Obtained, colloidal silica (mean particle diameter of 0.06 micrometer) as an inorganic particle, and hydrogen peroxide as an oxidizer were prepared so that it might become the presentation of Table 1.

Using the abrasive soap of the <polishing speed measurement of Al film and Ti film> above, the Al film as a metallic wiring material and the Ti film as a barrier metallic film were formed on the silicon wafer, and the polishing speed to each film was measured.

## [Polishing condition]

It is the same as Example 1.

A result is shown in Table 1. From the result of Table 1, it was checked that the polishing speed of an Al film is quicker than the slurry with which the direction of the slurry which mixed the resin particle obtained by the emulsion polymerization of Example 1 and the silica particle mixed the resin particle obtained by the emulsion polymerization using an emulsifier and the silica particle.

## [0014]

## [Table 1]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
スラリー組成 (重量%)					
樹脂粒子	2.5	5.0		10.0	2.5
シリカ粒子	2.5		5.0		2.5
酸化剤	7.5	7.5	7.5	8.0	7.5
化学試薬				2.0	
研磨速度 (Å/分)					
Al	2190	20	880	2790	540
Ti	1270		2840	710	1270
SiO <sub>2</sub>	10		140	10	

[0015] The Al wiring pattern wafer which formed membranes on Example 2 and the comparative

example 5 wafer was ground, and the dishing depth after polish was measured. First, an Al film pattern wafer forms 5000A of oxide films, forms two or more slots a depth of 5000 A, and 5.0 micrometers in width through a lithography step and an etching process on a wafer, and on it 500 A of TiN films. It is a thing of the structure which embedded the metal membrane to the inside of a slot by forming 10000A of Al films. After grinding about the metal membrane which formed membranes into portions other than a slot using the slurry of the presentation shown in Table 2, the depth of dishing generated in a part for a slot was measured with the sensing pin-type level difference meter.

[Polishing condition]

Grinder: MECAPOL E460 (PRESI)

polishing pad: -- number-of-rotations [ of a polyurethane type rotary surface plate ]: --

number-of-rotations [ of a 40 rpm wafer holding stand ]: -- 40-rpm polishing pressure: -- 350

g/cm<sup>2</sup> polishing slurry flow: -- a measurement result is shown in Table 2 by 75-ml/.

[0016]

[Table 2]

	実施例 2	比較例 5
スラリー組成 (重量%)		
樹脂粒子	5.0	5.0
シリカ粒子	5.0	
酸化剤	7.5	8.0
化学試薬		1.0
ディッシング (A)	200	3000

By the mixed slurry of a resin particle and a silica particle, being improved substantially was checked from the result of Table 2 to big dishing having occurred at the mixed slurry of a resin particle and a chemical agent.

[0017]

[Effect of the Invention]the wiring material which constitutes a semiconductor device by this invention as explained above -- public funds -- in the process of grinding a group film, Neither the minute crack called a scratch to the metal membrane surface after polish nor the dent called dishing is generated. The metal membrane for wiring materials and the barrier metal could be ground at a speed required for semiconductor device manufacture, and the grinding method using the abrasive soap which an abrasive grain child does not make generate the problem of sedimenting and condensing during grinding treatment and storage, and this abrasive soap was able to be provided.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239651

(P2000-239651A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 C 3 C 0 5 8
			5 5 0 D
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-44825

(22) 出願日 平成11年2月23日(1999.2.23)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 ▲すくも▼田 篤

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 高島 正之

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁護士 久保山 隆 (外1名)

Fターム(参考) 3C058 AA07 CA01 CB02 CB03 DA02

(54) 【発明の名称】 半導体デバイス製造用研磨剤及び該研磨剤を用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスを構成する配線材料用金属膜を研磨する工程において、研磨後の金属膜表面にスクラッチと呼ばれる微小な傷や、ディッシングと呼ばれる凹みを発生させることがなく、配線材料用金属膜やバリアメタルを半導体デバイス製造に必要な速度で研磨でき、また、研磨粒子が研磨処理中や保管中に沈降や凝集するといった問題を発生させることのない研磨剤、及び該研磨剤を用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることのないエチレン性不飽和単量体の乳化重合により得られる重合体からなる樹脂粒子及び無機化合物からなる粒子とを含み、金属膜を研磨する用途に用いる半導体デバイス製造用研磨剤、及び、半導体デバイス製造時の金属膜を研磨する工程において、上記の研磨剤を用いる研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることのないエチレン性不飽和単量体の乳化重合により得られる重合体からなる樹脂粒子及び無機化合物からなる粒子とを含み、金属膜を研磨する用途に用いる半導体デバイス製造用研磨剤。

【請求項2】 無機化合物からなる粒子がシリカ粒子である請求項1記載の研磨剤。

【請求項3】 半導体デバイス製造時の金属膜を研磨する工程において、請求項1又は請求項2の研磨剤を用いる研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイス製造用研磨剤及び該研磨剤を用いた研磨方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、半導体デバイスを構成する配線材料用金属膜を研磨する工程において、研磨後の金属膜表面にスクラッチと呼ばれる微小な傷や、ディッシングと呼ばれる凹みを発生させることがなく、配線材料用金属膜やバリアメタルを、半導体デバイス製造に必要で速度で研磨でき、また研磨粒子が研磨処理中や保管中に沈降や凝集するといった問題を発生させることのない研磨剤及び該研磨剤を用いた研磨方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。半導体デバイスの高集積化、高性能化のためには、トランジスタのような一つ一つの素子を小さくすることと同時に、その素子間を繋ぐ配線も細く形成し、かつ、多層構造にすることが有効である。しかしながら、配線構造を単純に多層化した場合、デバイス表面の凹凸が激しくなるため、その上に形成した金属配線加工が設計通りにできなかつたり、長期間使用中に断線やショートを起こすといった問題が発生する。これらの問題を解決するための手段として、発生した凹凸を研磨剤（以下スラリーと称する場合がある）と研磨布（以下パッドと称する場合がある）により研磨して平坦化させる化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）が注目されている。特に、多層配線構造においては、下層配線を形成した後に成膜する絶縁膜の表面に、下層配線との接続孔や、上層配線となる溝をあらかじめ形成し、その後金属膜を成膜して接続孔や配線用の溝に金属を埋め込み、その後不要な金属膜を除去する工程でCMPプロセスを採用すると、半導体デバイス製造工程が極めて短く、低コストで製造できるため、半導体デバイスメーカーでは積極的にこの製造プロセスを検討している。一方、半導体デバイスの高速化の観点からは、金属配線に使用される材料には低い電気抵抗を有するAl（アルミニウム）やCu（銅）が今後主

流になると思われ、これらの金属を用いた上記CMPプロセスが活発に検討されている。一般にこうした金属膜のCMPでは、アルミナやシリカなどの無機粒子を水中に分散させたスラリーが主に検討されている。しかしながらAlやCuのような金属は硬度が低いため、硬度の高い無機粒子で研磨すると金属膜表面に傷（以下スクラッチと称する）が発生したり、金属膜に研磨粒子が埋め込まれるといった問題が発生しやすい。また、幅の広い溝や大きな直径の接続孔に埋め込まれた金属膜では、研磨時間を長くしたり、研磨時に加える圧力が強すぎた場合、中心部の厚さが薄くなるディッシングが発生しやすい。ディッシングが発生すると、その部分の配線抵抗を増加させたり、断線を引き起こして、信頼性の低下や製品の歩留まりの低下の原因となる。また、無機粒子によるスラリーは凝集、沈殿しやすく、比重や粒子径が大きい研磨粒子を用いた場合は、研磨処理中や保管中に、配管内や容器底部に沈降してしまう。凝集したスラリーをそのまま研磨に用いた場合、凝集によって粒子径が大きくなった粒子はスクラッチを発生させたり、スラリー濃度が不均一になることから研磨の安定性にも問題が生じる。金属膜を研磨する際に発生するスクラッチを防止し、研磨粒子の凝集や沈降を防止する手段としては、金属膜よりも柔らかい有機樹脂からなる粒子を研磨粒子として用いるスラリーなども検討されている。しかしながら、これら柔らかい有機樹脂からなる粒子などを水中に分散させただけのスラリーでは、研磨速度が遅く、半導体デバイス製造に必要な処理時間内で研磨を終了することは困難である場合が多い。また、こうした有機樹脂からなる粒子を用いたスラリーの研磨速度を向上させる手段として、金属膜の表面をエッチングさせるような化学試薬を添加する方法がある。しかしながら、これら化学試薬の添加では、研磨速度は向上するが、エッチングにより金属膜表面が荒れたり、配線や接続孔でのディッシングがより激しくなるといった問題が発生する場合がある。更には、金属配線と絶縁膜の間には、絶縁膜との密着性を向上させ、配線材料金属が絶縁膜中に拡散することを防止する目的で、チタンや窒化チタンといった材料をバリアメタルとして薄く形成する場合がある。これらのバリアメタルも、配線や接続孔以外の部分は除去する必要があるが、有機樹脂によるスラリーや有機樹脂と化学試薬からなるスラリーでは、これらのバリアメタルが研磨できない場合がある。樹脂粒子と、無機化合物からなる粒子を含む研磨剤としては、たとえば特開平9-7987号公報には、シリカ含有研磨剤にポリオレフィン系微粒子材料を0.01~1重量%添加することの特徴とする半導体ウエハー用研磨剤が提案されている。しかしこの方法による研磨の対象は、シリコンウエハーであり、しかもその目的はウエハー裏面に凹凸を付けるための研磨剤であることが記載されており、本発明の目的である半導体デバイス工程の、金属配線形成に用いること

を目的としてはいない。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、半導体デバイスを構成する配線材料をCMPプロセスで研磨する工程において、研磨後の金属膜表面にスクラッチやディッシングといった問題を発生させず、金属膜やバリアメタルを半導体デバイス製造に必要な速度で研磨でき、また、研磨粒子が研磨処理中や保管中に凝集や沈殿するといった問題も発生させることのない研磨剤、及び該研磨剤を用いた研磨方法を提供する点に存するものである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、多様な方法で重合することができる樹脂粒子の中で、エチレン性不飽和単量体の乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることのない乳化重合により得られる重合体からなる樹脂粒子と、無機化合物からなる粒子とを含むことが、研磨後の金属膜表面にスクラッチやディッシングといった問題を発生させず、金属膜やバリアメタルを半導体デバイス製造に必要な速度で研磨でき、また、研磨粒子が研磨処理中や保管中に凝集や沈殿するといった問題を発生させないことを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明のうち一の発明は、乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることのないエチレン性不飽和単量体の乳化重合により得られる重合体からなる樹脂粒子及び無機化合物からなる粒子とを含み、金属膜を研磨する半導体デバイス製造用研磨剤に係るものである。また、本発明のうち他の発明は、半導体デバイス製造時の金属膜を研磨する工程において、上記の研磨剤を用いる研磨方法に係るものである。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明における研磨剤を構成する樹脂粒子の原料であるエチレン性不飽和単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル；エチレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのビニルエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；マレイン酸ジブチル、イタコン酸モノブチルなどのマレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；(メタ)アクリロニトリルなどを例示することができる。これらのエチレン性不飽和単量体は単独で重合させ

てもよく、あるいは上記の少なくとも一種類以上の他のエチレン性不飽和単量体と共重合させてもよい。また、アミド基、水酸基、メトキシ基、グリシジル基などを含有する官能性単量体、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのポリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンなどの多官能性単量体を必要に応じて用いることも可能である。

【0006】本発明における研磨剤を構成する樹脂粒子は、乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることのないエチレン性不飽和単量体の乳化重合により得られる重合体からなる。すなわち、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤といった乳化剤や分散剤を用いない乳化重合によって得られるものである。このような樹脂粒子を用いることにより、無機粒子と混合して得られるスラリーが、金属膜やバリアメタルを半導体デバイス製造に必要な速度で研磨できるといった効果を得ることができる。乳化重合の方法としては、乳化剤及び分散剤のいずれをも使用しない点を除いて特に制限はなく、たとえば、単量体の重合系内への添加方法は、単量体の全量を最初に添加して重合してもよく、分割添加、連続添加して重合してもよい。重合開始剤の添加方法も、同様に特に制限はない。

【0007】乳化重合に用いる重合開始剤としては、フリーラジカルを発生し、かつイオン解離性の化合物であればいずれも使用することが可能であり、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩などが例示される。又はこれらとL-、D-アスコルビン酸、亜硫酸塩、ロンガリット、硫酸第一鉄などのような還元剤と組み合わせたレドックス系としてもよい。

【0008】重合開始剤濃度は、単量体に対して0.05重量%以上必要であり、該重合開始剤濃度が過小であると粒子の安定性が悪化する。重合温度は、通常30~100℃であり、好ましくは40~80℃である。樹脂粒子の粒子径及び粒度分布は、重合開始剤濃度、単量体組成、単量体の添加方法、攪拌条件などの操作により制御することができる。樹脂粒子の平均粒子径は、1 $\mu$ m以下であることが好ましい。該平均粒子径が過大であると、研磨剤スラリー中の研磨粒子が沈降しやすくなり、長期間の保存には適さない。また、重合時には通常用いられる連鎖移動剤、pH調整剤を使用してもよい。研磨剤が半導体デバイス製造プロセスに用いられることを考慮すると、重合系内に添加する重合開始剤などの原料は、金属塩でないものが好ましい。一方、本発明における研磨剤を構成する無機化合物からなる粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化セリウム、二酸化マンガ、ジルコニアなどがあげられるが、硬度が他の無機粒子より柔らかくて金属膜にスクラッチを発生させ難く、かつ水に対して比重が近いために、沈降し難いという観点からシリカ粒子が好ましく、特に製法的にも安価で、かつ製

造された粒子の形状が球形に近いために、スクラッチを発生させ難いという観点からコロイダルシリカがより好ましい。

【0009】本発明の研磨剤における樹脂粒子と無機粒子の濃度は、無機粒子の重量%濃度が、樹脂粒子の重量%濃度と等しいか、それ以下の濃度であることが望ましく、同等の重量%濃度であることが、金属膜やバリアメタルを半導体デバイス製造に必要な速度で研磨できるといった観点からより望ましい。無機粒子の濃度が樹脂粒子の濃度より高い場合は、研磨後の金属膜表面にスクラッチが発生し、信頼性の高い半導体デバイスの製造が困難になる場合がある。本発明の研磨剤における樹脂粒子の濃度は1~10重量%が好ましく、無機粒子の濃度も、同じ濃度以下が好ましく、同じ濃度であることがより好ましい。該濃度が低すぎると十分な研磨速度を持つことができなくなる場合があり、一方該濃度が高すぎても、更なる研磨性能が向上することはなく、研磨剤としての製造コストだけが增大する場合がある。本発明の半導体デバイス製造用研磨剤の被研磨対象膜としては、純Al膜、AlSiCu合金、AlCu合金などのAlを主成分とする合金からなる膜、純Cu膜、タングステン膜、チタン膜、チタン窒化膜、タンタル膜、タンタル窒化膜などがあげられる。特に被研磨対象膜として好ましくは、半導体デバイスにおける配線材料である純Al膜、AlSiCu合金、AlCu合金などのAlを主成分とする合金からなる膜、純Cu膜、タングステン膜、バリア材料であるチタン膜、チタン窒化膜などである。

【0010】本発明の半導体デバイス製造用研磨剤は、酸性からアルカリ性までの幅広いpH範囲で研磨に使用することが可能なので、被研磨対象膜の種類によって、スクラッチやディッシングなどを発生させないような化学試薬や酸化剤を添加して研磨することも可能である。

#### 【0011】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

＜樹脂エマルジョンの調製＞温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、超純水300gを入れ、80℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。反応器に重合開始剤として過硫酸アンモニウム水溶液を供給した後、メタクリル酸メチル80g、ジビニルベンゼン3.2gの単量体混合物を4時間かけて一定速度で供給してメタクリル酸メチルの重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョン中のメタクリル酸メチル重合体の粒子濃度は20.6重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒子径が0.2μmの球状で、粒子の凝集物は観察されなかった。

＜研磨剤の調製＞得られた樹脂エマルジョンと、無機粒子としてのコロイダルシリカ（平均粒子径0.06μ

m）、酸化剤としての過酸化水素を表1の組成となるように調製した。

#### 【0012】比較例1~3

上記樹脂エマルジョンの調製で得られた有機樹脂単独の研磨剤を比較例1、上記コロイダルシリカ単独の研磨剤を比較例2、有機樹脂の研磨向上のために添加する化学試薬としてフッ化アンモニウムを混合した研磨剤を比較例3とし、各々表1の組成となるように調製した。

＜Al膜、Ti膜、絶縁膜の研磨速度測定＞上記の研磨剤を用いて、金属配線材料としてのAl膜、バリアメタル膜としてのTi膜、及び絶縁膜としてのSiO<sub>2</sub>膜をシリコンウエハー上に成膜し、各膜に対する研磨速度を測定した。

#### 〔研磨条件〕

研磨機：MECAPOL P200 (PRESI社)

研磨パッド：不織布タイプ

回転定盤の回転数：500rpm

ウェハー保持台の回転数：75rpm

研磨圧力：200g/cm<sup>2</sup>

研磨スラリー流量：55ml/分

研磨時間：1分

結果を表1に示す。表1の結果より、樹脂粒子とシリカ粒子を混合したスラリーによる研磨では、Al膜に対する研磨速度は速く、Al膜、Ti膜共に同等レベルで研磨ができた。また、研磨後の表面にスクラッチは観察されなかった。しかし、樹脂粒子単独スラリーでは、ほとんどAl膜、Ti膜は研磨されず、シリカ粒子単独スラリーでも、Al膜の研磨速度は不十分であった。また、化学試薬を混合した樹脂スラリーでは、Al膜に対しては良好な研磨速度を得たが、Ti膜の研磨速度が遅いことが確認された。

#### 【0013】比較例4

##### ＜樹脂エマルジョンの調製＞

乳化剤としてラウリル硫酸アンモニウム3.6g、超純水60g、単量体としてメタクリル酸メチル120g、ジビニルベンゼン4.8gを攪拌混合し単量体乳化液を調製した。つぎに温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、超純水204gを入れ、75℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。反応器に先に調製した単量体乳化液2gを供給し、続けて重合開始剤として過硫酸アンモニウム水溶液を供給して単量体を反応させた。その後、先に調製した単量体乳化液の残りを4時間かけて一定速度で供給してメタクリル酸メチル重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョン中のメタクリル酸メチル重合体の粒子濃度は30.7重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒子径が0.2μmの球状で、粒子の凝集物は観察されなかった。

＜研磨剤の調製＞得られた樹脂エマルジョンと、無機粒子としてのコロイダルシリカ（平均粒子径0.06μ

m)、酸化剤としての過酸化水素を表1の組成となるように調製した。

<A1膜、Ti膜の研磨速度測定>上記の研磨剤を用いて、金属配線材料としてのA1膜、バリアメタル膜としてのTi膜をシリコンウエハー上に成膜し、各膜に対する研磨速度を測定した。

【研磨条件】

実施例1と同じ。

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例3	比較例4
スラリー組成 (重量%)					
樹脂粒子	2.5	5.0		10.0	2.5
シリカ粒子	2.5		5.0		2.5
酸化剤	7.5	7.5	7.5	8.0	7.5
化学試薬				2.0	
研磨速度 (Å/分)					
Al	2190	20	860	2790	540
Ti	1270		2840	710	1270
SiO <sub>2</sub>	10		140	10	

#### 【0015】実施例2、比較例5

ウエハー上に成膜したA1配線パターンウエハーを研磨し、研磨後のディッシング深さの測定を行った。A1膜パターンウエハーは、まずウエハー上に酸化膜を5000Å成膜し、リソグラフィ工程とエッチング工程を経て、深さ5000Å、幅5.0μmの溝を複数本形成し、その上にTiN膜500Åと、A1膜を10000Å成膜することで、溝の内部に金属膜を埋め込んだ構造のものである。溝以外の部分に成膜した金属膜について、表2に示す組成のスラリーを用いて研磨を行った後、溝部分に発生するディッシングの深さを、触針式の

【研磨条件】

研磨機：MECAPOL E460 (PRESI社)

研磨パッド：ポリウレタンタイプ

回転定盤の回転数：40rpm

ウエハー保持台の回転数：40rpm

研磨圧力：350g/cm<sup>2</sup>

研磨スラリー流量：75ml/分

測定結果を表2に示す。

【0016】

【表2】

	実施例2	比較例5
スラリー組成 (重量%)		
樹脂粒子	5.0	5.0
シリカ粒子	5.0	
酸化剤	7.5	8.0
化学試薬		1.0
ディッシング (Å)	200	3000

表2の結果より、樹脂粒子と化学試薬の混合スラリーでは大きなディッシングが発生しているのに対し、樹脂粒子とシリカ粒子の混合スラリーでは、大幅に改善されていることが確認された。

【0017】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、半導体デバイスを構成する配線材料用金属膜を研磨する工程において、研磨後の金属膜表面にスクラッチと呼ばれる微小な傷や、ディッシングと呼ばれる凹みを発生させることがなく、配線材料用金属膜やバリアメタルを半導体デバイス製造に必要な速度で研磨でき、また、研磨粒子が研磨処理中や保管中に沈降や凝集するといった問題を発生させることのない研磨剤、及び該研磨剤を用いた研磨方法を提供することができた。